

Approved For Release STAT
2009/08/19 :
CIA-RDP88-00904R000100120

Dec

Approved For Release
2009/08/19 :
CIA-RDP88-00904R000100120



Вторая Международная конференция
Организации Объединенных Наций
по применению атомной энергии
в мирных целях

A/CONF/15/P/2206
USSR
ORIGINAL: RUSSIAN

Не подлежит оглашению до официального сообщения на Конференции

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОСКОЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ПРОЦЕССЕ ЭФИРНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

В.М.Вдовенко

Отделение урана и плутония от осколков деления представляет собой трудную и важную задачу прикладной радиохимии. В настоящее время наиболее перспективными являются, по-видимому, экстракционные схемы переработки облученных материалов. Промышленная переработка руд и концентратов производится главным образом также методами экстракции. Поэтому знание распределения осколков деления и возможных примесей между двумя жидкими фазами имеет первостепенное значение. В докладе Брюса (1) на Первой международной конференции по мирному использованию атомной энергии в 1955 г. был подробно освещен вопрос о поведении осколков при экстракции урана и плутония трибутилфосфатом и метилизобутилкетонем.

В настоящей работе приводятся некоторые данные о поведении осколков при экстракции урана и плутония диэтиловым и дибутиловым эфиром.

Как известно, подавляющая часть γ - и β -активности после наиболее выгодной 100-дневной выдержки облученного урана принадлежит немногим осколкам (2): цирконию, ниобию, рутению, элементам группы редких земель, бария, стронцию, цезию.

В производственных растворах могут также присутствовать элементы, которые применяются в качестве реактивов и попадают как примеси с реактивами и как продукты коррозии аппаратуры.

Обычно уран и плутоний экстрагируются эфирами в виде нитратов. В литературе описаны (3,4,5) случаи извлечения некоторых элементов из азотнокислых растворов диэтиловым эфиром. Известно, что коэффициенты распределения большинства элементов между их водными растворами и диэтиловым эфиром невелики, но могут быть повышены добавлением азотной кислоты и высаливателя.

25 YEAR RE-REVIEW

-2-

Так как уранилнитрат относится к числу элементов, имеющих наибольшие коэффициенты распределения, то его извлечение диэтиловым эфиром использовалось для очистки урана от некоторых элементов (6).

В литературе упоминается (7) о возможности переработки облученного урана методом эфирной экстракции, но более подробные исследования в этом направлении неизвестны. Основой метода является хорошее извлечение шестивалентных урана и плутония органическим растворителем в отличие от весьма малого извлечения большинства примесей и осколков деления.

Нами проводилось изучение поведения различных элементов при экстракции из азотнокислых растворов диэтиловым эфиром путем встряхивания равных объемов приготовленного водного раствора и диэтилового эфира в течение 5 мин. После 12-часового отстаивания отбиралась проба органического раствора, к которой добавлялось некоторое количество дистиллированной воды, после чего эфир испарялся. Водный реэкстракт упаривался досуха, сухой остаток прокаливался и взвешивался. Большая точность определений обуславливалась большими — 350 мл — объемами равновесных растворов. Водная фаза в целях лучшего извлечения нитратов содержала высаливатель и имела состав: нитрат аммония 8,0 М, азотная кислота 1,4 М, исследуемый нитрат ~ 0,1 М. Во второй серии опытов в качестве высаливателя использовался нитрат алюминия, и раствор имел состав: нитрат алюминия 6,0 М, азотная кислота 1,3 М, исследуемый нитрат ~ 0,1 М. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты распределения некоторых нитратов между диэтиловым эфиром и водными растворами в присутствии высаливателя

Элемент	Коэффициент распределения в присутствии	
	NH_4NO_3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
1	2	3
U	2,3	208
Pu ^{IV}	1,5	
Th	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,32
Zr	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Bi	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$

-3-

1	2	3
Fe ^{III}	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Ag	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Cu ^{II}	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$
Hg ^{II}	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$3,10^{-4}$
Cd	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Li	$3 \cdot 10^{-4}$	
Rb	$1,4 \cdot 10^{-4}$	
Co	$< 1 \cdot 10^{-4}$	
Ni	$< 1 \cdot 10^{-4}$	
Ba	$< 1 \cdot 10^{-4}$	
Zn	$< 1 \cdot 10^{-4}$	
Na	$< 1 \cdot 10^{-4}$	
K	$< 1 \cdot 10^{-4}$	
Mg	$< 1 \cdot 10^{-4}$	
Ca	$< 1 \cdot 10^{-4}$	
Al	$< 1 \cdot 10^{-4}$	
La	$< 1 \cdot 10^{-4}$	
Ce ^{III}	$< 1 \cdot 10^{-4}$	
Sr	$< 1 \cdot 10^{-4}$	
Mn ^{II}	$< 1 \cdot 10^{-4}$	
Be [*]	$2,0 \cdot 10^{-3}$	
Sm [*]	$< 9 \cdot 10^{-4}$	
Y [*]	$< 9 \cdot 10^{-4}$	
Ce ^{* III}	$< 9 \cdot 10^{-4}$	
Nd [*]	$< 9 \cdot 10^{-4}$	
Pu ^{* III}	$< 1 \cdot 10^{-3}$	

*) Объем фаз равнялся 30 мл.

Из приведенных данных следует, что коэффициенты распределения большинства нитратов весьма малы. Наибольшие коэффициенты распределения при использовании в качестве высаливателя нитрата аммония наблюдаются для урана и плутония ($\alpha \sim 2$), меньше для тория $\alpha \sim 3,4 \cdot 10^{-3}$, циркония $\alpha \sim 1,1 \cdot 10^{-3}$ и коэффициенты распределения $\alpha \sim 10^{-4}$ отмечены для прочих исследованных нитратов.

-4-

Высаливающее действие нитрата алюминия много больше, чем высаливающее действие нитрата аммония; коэффициенты распределения нитратов возрастают на 1-2 порядка.

Полученные данные подтверждаются данными по экстракции диэтиловым эфиром отдельных осколков без носителей, приведенными в табл. 2. Опыты заключались во встряхивании равных объемов растворителя и исходного водного раствора. Последний готовился добавлением к 3,5 М раствору нитрата кальция определенных количеств азотной кислоты и радиоактивного препарата. В этих опытах наибольшие коэффициенты распределения отмечены для шестивалентного церия и циркония, наименьшие - для цезия и рубидия. Коэффициенты распределения осколков возрастают с повышением кислотности исходного раствора. Как показали опыты, присутствие небольших количеств - порядка 0,1 М - уранилнитрата практически не сказывается на величине коэффициентов распределения осколочных элементов.

Извлечение отдельных осколков деления возрастает в присутствии окислителя - бихромата калия. В табл. 3 приведены коэффициенты распределения церия и рутения при экстракции из раствора состава: уранилнитрат $\sim 0,5$ М, азотная кислота $\sim 0,8$ М, нитрат натрия $\sim 1,2$ М. При добавлении окислителя степень извлечения церия и рутения возрастает примерно на один порядок, тогда как извлечение Zr остается практически тем же. В отсутствие азотной кислоты даже значительное количество высаливателя не способствует заметно извлечению нитратов. Сравнение величины извлечения церия и циркония из их $\sim 0,1$ М растворов в присутствии азотной кислоты или нитрата аммония приводится в табл. 4. Если при концентрации азотной кислоты ~ 4 М наблюдаются коэффициенты распределения порядка 10^{-2} , то при концентрациях нитрата аммония ~ 4 М коэффициенты распределения имеют величину менее 10^{-4} .

Приведенные данные говорят о том, что для увеличения извлечения урана с хорошей очисткой выгоднее использовать добавление неизвлекаемых нитратов, чем азотной кислоты. Поэтому для дальнейшей работы использовались исходные растворы, содержащие большие количества высаливателей и небольшие количества азотной кислоты.

Была исследована очистка урана и плутония при проведении ряда последовательных операций по так называемому восстановительному варианту. Исходный раствор имел состав: уранилнитрат - 0,42 М, нитрат аммония 8,7 М, азотная кислота 1,5 М, азотнокислый

Таблица 2

Коэффициенты распределения осколочных элементов между диэтиловым эфиром и водным раствором с высаливателем при разных кислотностях исходного раствора

Концентрация азотной кислоты в исходном растворе, М	Коэффициенты распределения									
	Cb	Rb	Sr	La	Ce ⁺³	Y	Eu	Ce ⁺⁴	Zr	Nb
0,32	2.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	7.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	3.10 ⁻²	4.10 ⁻³	1.10 ⁻³
0,65	3.10 ⁻⁵			1.10 ⁻⁴		2.10 ⁻⁴			1.10 ⁻²	1.10 ⁻³
0,99	4.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁵	8.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	4.10 ⁻⁴		3.10 ⁻⁴	8.10 ⁻²	1.10 ⁻²	2.10 ⁻³
1,33	5.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵							3.10 ⁻²	3.10 ⁻³
1,68	9.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	3.10 ⁻⁴	9.10 ⁻³		4.10 ⁻⁴	1.10 ⁻¹	7.10 ⁻²	6.10 ⁻³
2,03	2.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴				1.10 ⁻³				
2,40	6.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁴			1.10 ⁻²		8.10 ⁻⁴	3.10 ⁻¹		
2,78	7.10 ⁻⁵		1.10 ⁻³	4.10 ⁻⁴			1.10 ⁻³	I	2.10 ⁻²	1.10 ⁻²
3,15	8.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁴								
3,58	1.10 ⁻⁴									

-6-

Таблица 3

Коэффициенты распределения некоторых осколочных элементов
между диэтиловым эфиром и водным раствором в присутствии
бихромата калия и без него

Концентрация бихро- мата калия, М	Коэффициенты распределения		
	Ce	Ru	Zr
0,03	$9 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	10^{-2}
отсутствует	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}

Таблица 4

Коэффициенты распределения церия и циркония при экстракции
диэтиловым эфиром в присутствии азотной кислоты или нитра-
та аммония

Концентра- ция кисло- ты в исход- ном раство- ре, М	Концентра- ция нитра- та аммо- ния в ис- ходном растворе, М	Коэффициенты распределения		
		Ce ⁺³	Ce ⁺⁴	Zr
7,0		$1,4 \cdot 10^{-1}$	-	$3,4 \cdot 10^{-2}$
5,6		$6,4 \cdot 10^{-2}$	1,0	-
3,5		$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,7	$6,9 \cdot 10^{-4}$
1,4		$1 \cdot 10^{-2}$	0,1	$1,6 \cdot 10^{-4}$
0,14		$5 \cdot 10^{-3}$		
0		10^{-4}		$< 1,5 \cdot 10^{-4}$
	4,1	10^{-4}		$< 10^{-4}$
	1,6	10^{-4}		$< 10^{-4}$
	0,4	10^{-4}		$< 10^{-4}$

-7-

гидразин 0,1 М. Из раствора, в котором плутоний находился в восстановленном состоянии, 6-кратным объемом диэтилового эфира извлекался уран. К оставшемуся водному раствору с практически тем же составом осколочной активности добавлялся бихромат калия для разрушения восстановителя и окисления плутония. Затем аналогичным образом извлекался плутоний.

Коэффициент очистки плутония от β - активности в результате проведения окислительной экстракции имел величину 90, от γ - активности - 50. Радиохимический состав осколочной активности в исходном водном растворе и эфирных растворах урана и плутония приведен в табл. 5.

Изучалась также очистка урана и плутония по так называемому окислительному варианту, т.е. путем совместного извлечения урана и шестивалентного плутония и последующего их разделения. Экстракция велась из раствора состава: уранилнитрат 1,25 М, азотная кислота 2,0 М. Полученный эфирный раствор урана и плутония пропусклся через восстановительный раствор состава: нитрат аммония 8,0 М, нитрат гидразина 0,2 М. Всего проводилось три последовательных цикла очистки плутония и коэффициенты очистки плутония от γ - активности составили соответственно ~ 40 , ~ 40 и ~ 20 .

Аналогичные опыты проводились с использованием в качестве исходных растворов с высаливателем - нитратом натрия. Примерный радиохимический состав исходного раствора, эфирного раствора после экстракции, эфирного раствора после восстановительной реэкстракции плутония и водного плутониевого реэкстракта приведен в табл. 6. Из этих данных, а также из данных табл. 5 видно, что подавляющая часть осколочной активности органической фазы принадлежит цирконию и рутению.

Очистка органической фазы повышается при промывке ее слабыми водными растворами высаливателя. Результаты исследований показывают эффективность метода экстракции диэтиловым эфиром для целей очистки урана и плутония от осколков деления и от примесей. Подобные исследования проводились с использованием в качестве экстрагента дибутилового эфира с четыреххлористым углеродом (15 об.%) Было изучено поведение осколков деления при экстракции урана и плутония указанной смесью.

-8-

Таблица 5

Радиохимический состав осколочной активности при экстракционном выделении урана и плутония с помощью диэтилового эфира по восстановительному варианту

Элемент	Радиохимический состав активности в % от суммарной					
	Исходного раствора		Эфирного раствора урана после восстановительной экстракции		Эфирного раствора плутония после окислительной экстракции	
	по β	по γ	по β	по γ	по β	по γ
Zr	44	89	71	93	28	80
Nb	0,6	6,0	0,12	3,5	3,0	1,0
Ru	4,8	3,8	3,8	3,0	35	24
Ce	27	1,4	15	0,5	28	0,45
UX	0,2	2,1	0,2	2,3	0,2	1,0
Ba	1,0	1,0	0,6	0,8	-	-
Sr	17	-	4,9	-	3,2	-
Y	1,0	-	2,1	-	3,5	-

Таблица 6

Примерный радиохимический состав осколочной активности при проведении ряда последовательных операций выделения и очистки урана и плутония путем экстракции диэтиловым эфиром

Элемент	Радиохимический состав активности в % от суммарной							
	Исходного раствора		Эфирного раствора урана и плутония после окислительной экстракции		Эфирного раствора урана после восстановительной экстракции		Водного раствора плутония	
	β	γ	β	γ	β	γ	β	γ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nb	20	50	1	5	1	30	6	20

-9-

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Zr	20	40	15	45	15	20	20	50
Ru	6	4	80	50	80	50	70	30
P.3.	55	5	5	3	5	1	5	0,1
Sr	15	0	0,1	0	0,1	0	0,1	0

Таблица 7

Зависимость коэффициента очистки урана от γ - активности при экстракции смесью дибутилового эфира с четыреххлористым углеродом от кислотности исходного раствора

Концентрация азотной кислоты в исходном растворе, М	Коэффициент очистки от γ - активности на единицу веса урана
0,25	2000
0,5	400
1,0	100

Так как такая смесь обладает сравнительно слабой экстракционной способностью, то ее применение требует использования высококонцентрированных по нитратам исходных растворов.

Исследовалась экстракция 12-кратным объемом указанного растворителя из водного раствора, насыщенного по уранилнитрату (ЗМ), при которой извлекается около 35% урана. Величина очистки от осколков деления сильно зависит от кислотности исходного раствора, как видно из табл.7. Поэтому использование исходных растворов с концентрацией азотной кислоты свыше 1 М невыгодно. Полное извлечение урана с коэффициентом очистки от γ - активности 130 достигается экстракцией из раствора с высаливателем состава: нитрат кальция 5 М, уранилнитрат 0,8 М, азотная кислота 0,5 М, бихромат калия 0,03 М. Результаты радиохимического анализа исходного раствора из органических растворов, полученных экстракцией как в присутствии высаливателя, так и без него, приведены в табл. 8. Из нее следует, что основным осколком, переходящим в органическую фазу, является цирконий.

-10-

Для сокращения объема сбросного активного раствора высаливателя ставились опыты по его многократному использованию и влиянию все увеличивающейся активности исходного раствора на очистку. После каждой экстракции высаливатель - нитрат кальция, содержащий почти всю суммарную активность исходного раствора, поступал на приготовление исходного раствора для следующей экстракции. Коэффициенты очистки от γ -активности при 5 последовательных экстракциях, как видно из табл.9, остаются практически постоянными.

Другим способом сокращения количества высаливателя является предварительное извлечение части урана и плутония из растворов без высаливателя, насыщенных уранилнитратом. Проводился 5-циклический процесс, каждый цикл которого состоял из 3 последовательных экстракций из раствора без высаливателя с упаркой оставшегося водного раствора после экстракции.

После 3-й экстракции оставшийся водный раствор насыщался нитратом кальция, после чего производилось уже полное извлечение урана и плутония. Сбросный раствор высаливателя, содержащий почти всю суммарную исходную активность, использовался для приготовления раствора к 4-й экстракции следующего цикла.

Суммарный коэффициент очистки от γ -активности по всему циклу имел величину 100. В табл. 10 приводятся коэффициенты очистки урана от γ -активности при 4-й экстракции (в присутствии высаливателя) каждого цикла. Наблюдается последовательное возрастание коэффициента очистки, что, по-видимому, объясняется уменьшением доли хорошо извлекаемых компонент суммарной осколочной активности, так как с обратным высаливателем следуют наименее извлекаемые осколки.

Полученный в результате такой экстракции органический раствор промывался 5 М раствором нитрата кальция, что давало дополнительный коэффициент очистки, равный 7. Восстановительная реэкстракция плутония и вторая окислительная экстракция плутония дают соответственно коэффициенты очистки от γ -активности 4 и 4. Очистка может быть повышена, если вместо раствора нитрата кальция использовать для промывки равновесный водный раствор состава: нитрат кальция 5,1М, уранилнитрат 0,4 М, бихромат калия 0,05 М. Коэффициент очистки при первой промывке имеет величину 30-40, при второй 3-4, при третьей 1,5 -3,0 и т.д.

Проведение свыше 5-7 промывок неэффективно.

-11-

Таблица 8

Радиохимический состав осколочной активности при проведении окислительной экстракции смесью дибутилового эфира с четыреххлористым углеродом из растворов, насыщенных уранилнитратом, и из растворов с высаливателем

Элемент	Радиохимический состав активности в % от суммарной					
	Исходного раствора		Эфирного раствора, полученного путем экстракции из раствора без высаливателя		Эфирного раствора, полученного путем экстракции из раствора с высаливателем	
	β	γ	β	γ	β	γ
Nb	13	45	0	7	0	4,0
Zr	18	32	62	75	83	85
Ru	5	4,2	6,0	5,0	3,0	2,0
P.3.	55	2,3	4,0	0,3	3,0	0,1
Cs	1,0	1,5	0,2	0,2	1,0	0,5
Sr	15		0,1		0,3	

Таблица 9

Коэффициенты очистки урана от γ - активности при 5 последовательных экстракциях смесью дибутилового эфира с четыреххлористым углеродом с применением оборотного высаливателя

№ экстракции	Суммарный коэффициент очистки урана от γ - активности
1	34
2	31
3	32
4	33
5	25

-12-

Таблица 10

Коэффициенты очистки урана от γ -активности в 5-циклическом процессе извлечения урана с применением обратного высаливателя

№ цикла	Коэффициент очистки при 4-й экстракции (с высаливателем) на единицу веса урана
1	1200
2	3300
3	11300
4	38000
5	21000

Полученные данные говорят о том, что метод экстракции урана и плутония диэтиловым эфиром или смесью дибутилового эфира с четыреххлористым углеродом может быть применен для отделения этих элементов от осколков деления. Наиболее полно проходит отделение урана и плутония от цезия и большинства редкоземельных элементов. Наиболее трудно отделимыми от урана и плутония элементами являются цирконий и рутений.

Л и т е р а т у р а

1. Брюс. Доклад на Женевской конференции № 719 (1955).
2. Fletcher J.M. Prog. Nucl. Chem. Ser. III, 1, 4, 1956
3. Wells R.C. J. Wash. Acad. Sci., 1930, 20, 146
4. Bachelet M., Cheylan E. J. Chem. Phys., 1947, 44, 245
5. Bock R., Bock E. Z. anorg. allg. Chem., 1950, 263, 196
6. Hillebrand W.F. U.S. Geol. Surv. Bull., 1891, 78, 47
7. Rollier M. Gazz. chim. ital., 1954, 84, 649